

1020020047508

출력 일자: 2002/9/23

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지예외적용대상(신규성상
실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류[
추후제출]_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 계면 활성제를 이용한 메조포러스 알루미나 분자체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 기존 방법과 비교하여 첨가제를 사용하지 않아 보다 간단한 방법으로 상기 구조체를 제조하며, 용이한 방법으로 상기 구조체의 세공의 크기와 분포가 조절되는 메조포러스 알루미나 분자체 및 그의 제조방법을 제공한다.

【대표도】

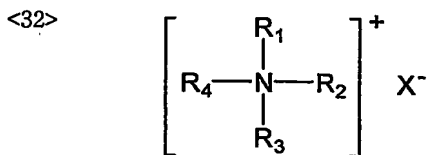
도 1

- <22> 상기 분자체의 제조방법에서 사용되는 알루미늄나 전구체로서는 알루미늄 알콕사이드가 바람직하며, 예를 들어 알루미늄 트리-sec-부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드, 등을 사용할 수 있다.
- <23> 상기 분자체의 제조방법에서 사용되는 유기용매로서는 알코올계 유기용매가 바람직하며, 예를 들어 1-부탄올, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등을 사용할 수 있다.
- <24> 상기 분자체의 제조방법에서 수열합성 과정은 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100시간의 반응시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- <25> 본 발명은 또한 상기 제조방법으로 제조된 메조포러스 알루미늄나 분자체를 제공한다.
- <26> 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- <27> 본 발명은 보다 온화한 조건에서 계면 활성제와 알루미늄나 전구체를 사용하여 메조포러스 알루미늄나 분자체를 제조하는 방법을 제공한다.
- <28> 상기 본 발명의 메조포러스 알루미늄나 분자체의 제조방법은 종래 방법에서 사용되어 온 트리에탄올아민과 같은 첨가제를 사용하지 않고도 알코올계 유기 용매 상에서 계면 활성제와 화학양론비의 물만을 사용하여 알루미늄나 전구체의 가수분해 속도를 조절하는 것이 가능하므로 빠른 가수분해로 인해 발생하는 수화된 수산화물(hydrated hydroxides)의 형성을 최대한 억제할 수 있다. 또한 합성 조건 및 계면활성제의 꼬리 부분의 길이를 조절하여 형성되는 알루미늄나 분자체의 메조포어 크기 및 분포를 제어하는 것도 가능해진다.

<29> 보다 구체적으로, 본 발명의 메조포러스 알루미나 분자체는 계면활성제 및 알루미나 전구체를 유기용매에 혼합하여 혼합물을 형성한 후, 여기에 물을 서서히 가하고 나서 수열합성하고, 이어서 건조 및 소성과정을 통해 잔류 계면활성제를 제거하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

<30> 상기 분자체의 제조방법에서 사용되는 계면활성제는 해당 분야에서 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나 양이온계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 양이온계 계면활성제로 보다 바람직하게는 하기 화학식 1의 화합물을 사용할 수 있다.

<31> <화학식 1>



<33> (식중, R_1 내지 R_3 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내며, R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타내고, X는 할로겐원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다) 특히 상기 화학식 1의 양이온계 계면활성제의 예로서는 $CH_3(CH_2)_{n-1}N(CH_3)_3Br$, (식중 n은 12, 14, 16 또는 18을 나타낸다), $CH_3(CH_2)_{n-1}N(CH_3)_3Cl$ (식중 n은 12, 14, 16 또는 18을 나타낸다)을 예로 들 수 있다. 상기 양이온계 계면활성제의 꼬리부분의 길이에 따라서 메조포어의 크기가 조절될 수 있으므로 목적하는 메조포어의 크기에 따라서 적절한 꼬리부분의 길이를 갖는 양이온계 계면활성제를 선택하여 사용할 수 있다.

<34> 이와 같은 계면활성제는 사용되는 알루미늄 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 내지 10몰의 몰비로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제의 함량이 0.1몰비 이하인 경우에는 계면활성제의 효과적인 마이셀(micelle)구조가 형성되기 곤란하고, 10몰비를 초과하는 경우에는 과도한 함량의 계면활성제가 사용되어 경제적이지 못하므로 바람직하지 않다.

<35> 상기 분자체의 제조방법에서 사용되는 알루미늄 전구체로서는 해당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 알루미늄 알콕사이드가 바람직하며, 예를 들어 알루미늄 트리-sec-부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드, 등을 사용할 수 있다.

<36> 이와 같은 알루미늄 전구체, 예를 들어 알루미늄 알콕사이드의 경우 가수분해가 매우 빠른 속도로 일어나서 수화된 수산화물이 형성되어 종래에는 첨가제 등을 사용하여 빠른 가수분해를 억제하였으나, 본 발명에서는 상기 첨가제를 사용하지 않고도 상기 알루미늄 전구체의 함량에 해당하는 화학양론비의 물을 사용함으로써 가수분해의 속도를 억제하는 것이 가능해진다.

<37> 가수분해를 위해 첨가되는 물은 상기 알루미늄 전구체의 함량에 맞추어 화학양론비의 함량만을 첨가하는 것이 바람직하며, 상기 알루미늄 전구체와 계면활성제를 미리 유기용매에 혼합한 혼합 용액에 서서히 적가하는 것이 바람직하다. 상기 화학양론비의 물의 함량은 상기 알루미늄 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 내지 10몰의 몰비인 것이 바람직하며 약 1 내지 3몰의 몰비가 더욱 바람직하다. 상기 물의 함량이 0.1몰비 미만이면 알루미늄 전구체와의 가수분해가 효과적으로 일어나기 곤란하며, 10몰비를 초과하면 많은

양의 물로 인하여 가수분해가 빠르게 일어나 균일한 메조포어의 형성이 곤란하다는 문제가 있어 바람직하지 않다.

<38> 상기 분자체의 제조방법에서 사용되는 유기용매로서는 알코올계 유기용매가 바람직하며, 예를 들어 1-부탄올, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등을 사용할 수 있다.

<39> 상기 분자체의 제조방법에서, 계면활성제 및 알루미나 전구체를 유기용매에 혼합한 혼합용액에 물을 가한 후 수열합성 과정을 거치게 되며, 이와 같은 수열합성은 알루미나 전구체와 계면활성제 그리고 물의 복합체에서의 탈수 반응을 통한 알루미나 메조포러스 물질의 전구체를 형성할 목적으로 행해지며, 통상적으로 상기 수열합성 과정은 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100시간의 반응시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

<40> 상기 수열합성 과정을 거친 후, 건조 및 소성 과정을 거치면 본 발명이 목적하는 메조포어 알루미나 분자체를 제조할 수 있다. 상기 건조 과정은 미반응 물 및 유기용매를 제거하기 위하여 상온 또는 충분한 고온에서 행해지는 것이 바람직하며, 사용된 물 및 유기용매의 함량에 따라서 다양하게 조절될 수 있다. 상기 소성 공정은 잔류 계면활성제의 제거를 위해 실시되는 것으로, 불활성 분위기 또는 공기 분위기에 200 내지 800℃의 고온에서 1 내지 10시간 정도 실시하는 것이 바람직하다.

<41> 이와 같은 제조방법으로 얻어지는 메조포러스 알루미나 분자체는 종래와 달리 그 세공의 크기 및 분포를 용이하게 조절할 수 있으며, 가수분해 속도가 빠르지 않아 수화된 수산화물의 형성이 억제되므로 보다 균질화된 형태로 얻어지며, 첨가제를 사용하지 않아 보다 경제적으로 제조할 수 있게 된다.

- <42> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸 등이 있다.
- <43> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.
- <44> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.
- <45> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <46> <실시예 1 내지 5>
- <47> 메조포러스 알루미나 분자체를 합성하기 위한 방법은 다음과 같다.

<48> 하기 표 1에 기재한 바와 같이 양이온 계면 활성제로서 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Br}$ (식 중 $n=12, 14$, 또는 16) 과 알루미나 전구체로서 알루미늄 트리-sec-부톡사이드를 1-부탄올 70 ml에 섞어서 균일한 용액이 되도록 교반을 한 후, 증류수를 서서히 첨가하였다. 이렇게 만들어진 균일한 혼합물의 몰 조성은 계면활성제 : 알루미늄 트리-sec-부톡사이드 : 증류수가 0.5 : 1 : 2가 되도록 하였다. 균일한 혼합물이 얻어지도록 교반을 한 후, 형성된 겔 상태의 혼합물을 테프론 오토클레이브(teflon-lined autoclave)용기에 옮긴 후, 하기 표 1에 개시한 다양한 온도에서 24시간의 수열 합성(hydrothermal)과정을 거쳤다. 이렇게 얻어진 생성물을 에탄올로 여러 번 세척한 후, 상온에서 16시간을 건조하고, 110°C 에서 5시간을 다시 건조하였다. 500°C 의 온도에서 4시간 동안 공기 분위기에서 소성과정을 거쳐 남아 있는 계면 활성제를 제거하여 메조포러스 알루미나 분자체를 얻었다. 합성 조건에 따른 비 표면적 및 세공의 분포를 하기 표 1에 나타내었다. 또한 이렇게 제조된 실시예 5의 메조포러스 알루미나 분자체의 TEM 사진을 도 1에 나타내었다. 도 1로부터 비교적 균일한 메조포어가 분포된 웜홀(worm-hole)과 유사한 구조를 가진다는 사실을 알 수 있다.

<49> [표 1]

구분	계면활성제 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Br}$)	온도 ($^\circ\text{C}$)	시간 (h)	BET 비표면적 (m^2/g)	BJH 세공크기 (nm)
실시예 1	$n=12$	100	24	429	1.8
실시예 2	$n=14$	100	24	241	6.5
실시예 3	$n=16$	RT	24	310	7.2
실시예 4	$n=16$	100	24	337	6.7
실시예 5	$n=16$	150	24	401	4.8

<51> 상기 표 1에 기재한 바와 같이 실시예 1 내지 5에서 얻어진 메조포러스 알루미나 분자체의 표면적은 241 내지 $429\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. 상기 분자체에 있어서 합성 온도 및

계면활성제의 꼬리부분의 길이에 대한 질소등온 흡착시험으로부터 얻어진 BET 표면적과 BJH 기공크기의 분포에 대한 의존도에 있어서, 합성 온도가 상온에서 423K로 증가할수록 기공의 크기는 7.2nm에서 4.8nm로 감소하였으며, 기공의 분포는 더욱 더 좁은 분포를 보였다. 또한 기공의 크기는 계면활성제의 꼬리부분의 길이에 따라서 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 기공의 크기는 합성시의 조건에 따라서 어느 정도 조절이 가능함을 알 수 있다.

<52> 도 2에 773K에서 소성하여 계면활성제를 제거한 실시예 4의 메조포러스 알루미나 분자체에 대한 대표적인 스몰 앵글과 와이드 앵글의 범위에서의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 스몰 앵글의 XRD 패턴에서 오직 한개의 피크가 관찰되었으며, 이것은 보고되어 있는 메조포러스 알루미나 물질에서 알려져 있듯이 기공의 분포와 밀접하게 관련되어 있으며, 이는 불규칙한 메조포러스의 구조를 나타낸다고 할 수 있다. 와이드 앵글에서의 X선 회절 분석 결과로부터 합성된 메조포러스 알루미나 분자체는 벌크 감마-알루미나의 피크들과 일치함을 알 수 있다. 이러한 사실은 상기 실시예 4의 메조포러스 알루미나 분자체가 산화 알루미늄이나 낮은 결정성의 알루미늄 옥시하이드록사이드로 구성되어 있음을 알 수 있다.

<53> 실시예 4에서 얻어진 메조포러스 알루미나 분자체의 기공 구조는, 비록 상당한 기공구조의 균일함이 보여지기는 하지만, 기공 구조의 뚜렷한 연속적인 구조의 배열은 관찰되지 않았다. 이러한 메조포러스의 기공의 세공 연결 구조는 불규칙적인 메조포어의 실리카나 알루미나에서 흔히 보여지는 웹홀 유사 또는 스폰지 유사 구조를 하고 있다고 여겨진다. 비록 넓은 범위의 규칙적인 배열은 보이지 않으나 스몰 앵글 X선 회절 분석

결과로부터 알 수 있는 바와 같이 한개의 강한 피크는 기공 각각의 채널들이 규칙적인 분포를 나타내는 것으로 여겨진다.

<54> 고상 NMR은 형성된 메조포러스 알루미나 분자체에 대한 알루미늄에 관한 구조적인 설명을 가능하게 해준다. 본 실험에서 합성된 실시예 1 내지 5의 분자체에 대하여 계면활성제의 꼬리 길이에 따른 ^{27}Al MAS (Magic angle spinning), CPMAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning), MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) NMR 실험을 수행하였으며, 그 결과 2개의 잘 분해된 ^{27}Al NMR 피크를 보이는데 이것은 비등가 자기 Al 센터(nonequivalent magnetic Al centers)들이 존재한다는 것을 보여준다. 이들 두 피크는 각각 테트라헤드랄, 옥타 헤드랄 구조를 가지는 알루미늄의 사이트들로 해석할 수 있다. 더욱이 33 ppm 근처에서 아주 약한 NMR의 피크를 관찰할 수 있었는데, 이것은 5-배워된 알루미늄 사이트로 결정할 수 있다. ^{27}Al CPMAS(Cross Polarization Magic angle spinning) NMR 결과는 72, 33, -1 ppm에서 3개의 잘 분해된 NMR 피크를 보이고 있는데, 이것은 크로스 극성화(cross polarization) 효과에 의해서 5-배워된 알루미늄의 센터가 증가한 것으로 볼 수 있다. 즉 프로톤으로부터 알루미늄으로의 자기화 전이(magnetization transfer)에 의해서 5-배워된 알루미늄의 상대적인 NMR 피크의 증가를 보인 것이다. 이러한 5-배워된 알루미늄 센터는 루이스 산으로 작용한다고 보고되어진 바 있다. 따라서 양이온 계면활성제를 사용하여 합성한 분자체 내에 존재하는 5-배워된 알루미늄 센터 역시 전자 받게 작용기를 가지고 있다고 할 수 있다.

<55> 따라서 본 발명에 따라 합성된 메조포러스 알루미나 분자체들은 웜홀 유사 기공의 구조를 보였으며, 높은 표면적의 열적 안정성과 종래와는 다른 배워수를 가진 알루미늄 사이트를 나타내었다.

【발명의 효과】

<56> 본 발명에 의해 제조된 메조포러스 알루미나 분자체는 양이온계 계면활성제를 사용하여 메조포러스 알루미나를 제조함에 있어서, 기존에 사용되어오던 첨가제를 사용하지 않고 세공의 크기와 분포를 조절할 수 있어 간단하고, 경제적이며, 높은 표면적을 가지고 열적 안정성이 우수한 분자체를 제조할 수 있다.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 알코올계 유기용매가 1-부탄올, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 인 것을 특징으로 하는 메조포러스 알루미나 분자체의 제조방법.

【청구항 11】

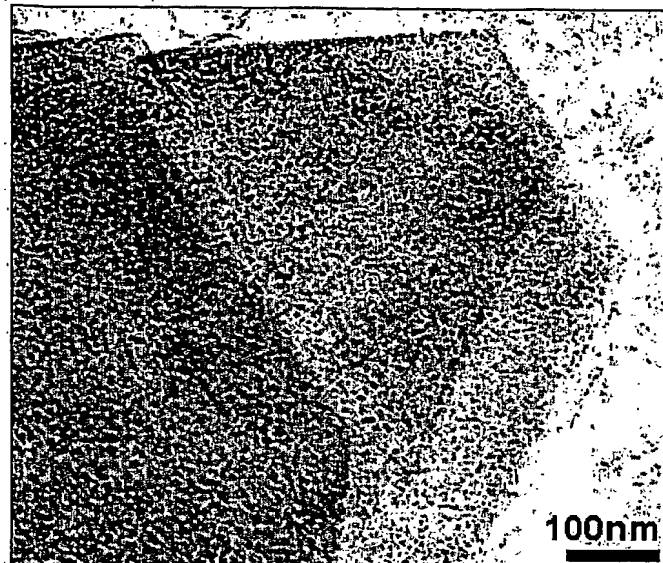
제1항에 있어서, 상기 수열합성 과정이 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100 시간의 반응시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메조포러스 알루미나 분자체의 제조방법.

【청구항 12】

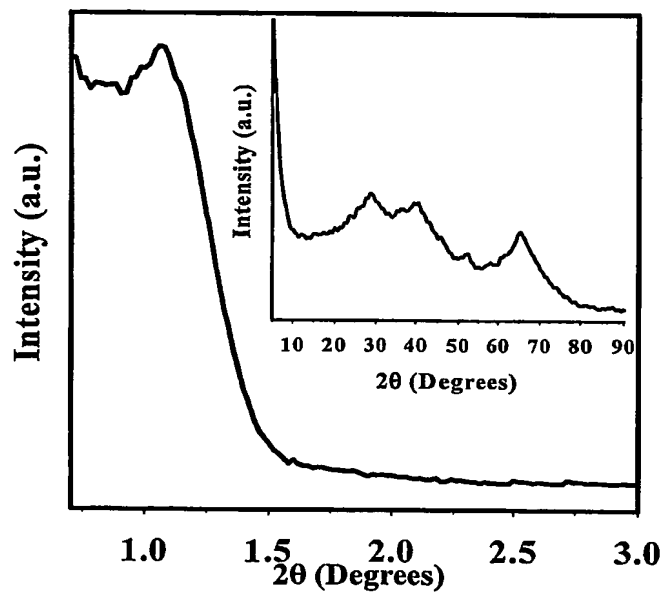
상기 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어지는 것을 특징으로 하는 메조포러스 알루미나 분자체.

【도면】

【도 1】



【도 2】



BEST AVAILABLE COPY